

24. 3. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 4 5 3 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 8 4 5 3 7]

出 願 人 キヤノン株式会社
Applicant(s):

REC'D 21 MAY 2004

WIPO

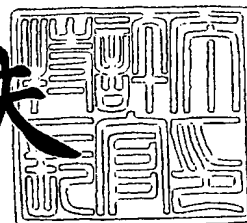
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 4 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 254011

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 31/00

【発明の名称】 太陽電池

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会
社内

【氏名】 石原 俊一

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100110870

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 芳広

【電話番号】 03-3501-2138

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 太陽電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属級シリコンを溶融し一方向凝固した多結晶シリコンインゴットからスライスしたベースの表面に、高純度多結晶シリコン層を成長して形成した太陽電池用シリコン基板を用いた太陽電池において、高純度多結晶シリコン層の上にドーピングしていない非晶質シリコン相と微結晶シリコン相とが混在した層を積層させたことを特徴とする太陽電池。

【請求項 2】 非晶質シリコン相と微結晶シリコン相とが混在した層の厚みは 1 から 15 nm の間にある事を特徴とする請求項 1 に記載の太陽電池。

【請求項 3】 ドーピングしていない非晶質シリコン相と微結晶シリコン相とが混在した層の非晶質シリコン相と微結晶シリコン相の割合は 1 : 1 から 10 : 1 である事を特徴とする請求項 1 または 2 に記載の太陽電池。

【請求項 4】 結晶シリコン基板又は結晶シリコン層と、非晶質シリコン相と微結晶シリコン相とが混在した層と、該微結晶シリコン相をシードとして成長した多結晶シリコン層と、をこの順に有することを特徴とする太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は低コストで、製造にシリコン資源の制約を受け難い多結晶シリコン太陽電池に関わるものである。

【0002】

【従来の技術】

環境に対する意識の高まりとともに、太陽電池が広く使用される様になってきた。一般用の太陽電池の製造には、主に単結晶または多結晶のシリコン基板が使用されている。太陽電池用の単結晶シリコンも、基本的には半導体用シリコンの製造と同じチョクラルスキー法で引き上げられる。一方多結晶シリコンは、坩堝でシリコンを溶融し凝固させる事で製造でき、単結晶に比べ製造のスループットが高いものの、原料には IC 産業等で規格外となったシリコンウェファや引き上

げ残りのシリコンを再利用する事が多く、供給量に限界がある上、価格もそれほど低廉にはできない。

【0003】

そこで珪石から直接還元しただけの安価な未精製シリコン（金属級シリコン）を用いて製造した多結晶シリコンを、シーメンス法等の半導体用のシリコン精製工程によらずに精製する事が試みられている。たとえばK. Hanazawa、M. Abe、H. Baba、N. Nakamura、N. Yuge、Y. Sakaguchi、Y. Kato、S. Hiwasa、M. Obashiは、金属級シリコンに多量に含まれるPやBを、EBガンやプラズマトーチを利用して取り除いて太陽電池用のシリコン原料を得る技術を提案している（非特許文献1）。しかしこの方法でも、特にBに関しては除去が難しく2段階処理が必要なため、期待された程の低コスト化が実現できていない。

【0004】

またシリコン以外の材料からなるベースの上に、多結晶シリコンを直接成長することも試みられているが、成長は通常1000～1500℃の高温下で行う必要があり、耐熱性やシリコンとの熱膨張率のマッチングの観点から、ベースとして金属やガラスは使用し難いので、グラッシーカーボンやセラミックスの使用が試みられた。しかしこの種のベースに成長した多結晶シリコン膜は結晶粒が小さく表面の平坦性が悪くなる傾向があり、実用化に至っていない。しかもグラッシーカーボンやセラミックスは、太陽電池に使用するには決して安価な材料と言えない。

【0005】

そこで安価な金属級シリコンでベースを作成し、この上に所定の厚さの高純度シリコン層を成長した基板を用いて太陽電池を形成する方法が提案されている。例えばHaruo ITO, Tadashi SAITOH, Noboru NAKAMURA, Sunao MATSUBARA, Terunori WARABISAKO, Takashi TOKUYAMAは、金属級シリコンのベースの上に SiH_2Cl_2 を用いてCVD法でシリコン多結晶を成長し太陽電池を試作している（非特許文献2）。また能口、佐野、岩多も、請求項1-3に記載の

太陽電池金属級シリコンのベースに半導体級の高純度な多結晶シリコンを成長し太陽電池とする提案をしている（特許文献1）。これらの方法によれば、ベースは低純度ながらもシリコンであり、耐熱性や熱膨張率の不一致の問題が生じない。また成長した多結晶シリコン膜は、ベースの結晶性を引き継ぐため、グラッシーカーボンやセラミクスをベースとするより良質の多結晶を成長できる。しかしCVD等気相からシリコンを成長する方法には、1バッチあたりの投入可能枚数に限界があり、また成長中に膜が装置内壁から剥離する等の問題がある。さらに金属級シリコンの如き低純度なシリコンで作ったベースの上に成長を行う場合は、ベースに含まれる金属やBやP等の不純物が一旦気相に遊離した後高純度シリコン層中に再度含まれ易く、使用する原料シリコンガスの純度を高めても、成長したシリコン層が金属で汚染されたり、太陽電池の製造には不適切な程低抵抗化したりする傾向が強かった。

【0006】

T. H. Wang、T. F. Ciszek、C. R. Schwerdtfeger、H. M. Moutinho、R. Matsonは金属級シリコン上の高純度シリコン層の成長に液相成長法を用いる方法を提案している（非特許文献3）。また西田も金属級シリコンで形成したベース上に液相法で高純度シリコン層を成長して太陽電池に使用することを提案している（特許文献2）。西田の提案においては、ベースの形成法について様々な新規な方法が開示され、太陽電池の低コスト化への有力な手段となる。

【0007】

液相成長法は、厚いシリコン層が容易に成長でき、使用するシリコン原料のうち無駄に廃棄される割合が少なく、太陽電池の生産に適性が高い。またメルトの過飽和度を管理すれば、高純度シリコン層に対するベースの不純物の影響は、気相からの成長の場合より少なく、高品位の多結晶シリコン層が比較的得やすく、金属級シリコンをベースとする基板の形成に適合性が高い。

【0008】

このように金属級シリコンベース上に液相成長法で高純度多結晶シリコンを成長させた基板を用いた太陽電池は、原材料の安定供給およびコストを考えると、

今後有望なものと思われる。しかしながら研究開発がはじまった段階で今後の課題、特に高効率の太陽電池の作製法には課題が残っている。

【0009】

一般的には、この基板上に多結晶シリコン層とは反対の導電型を有するエミッター層が形成される。しかしながら実験の結果、多結晶シリコン層の上に非晶質Si、微結晶SiのようなHを含んだ高抵抗のシリコン膜を1nmから10nmの厚み堆積することにより、バッファ層を形成すると、太陽電池特性、特に開放電圧が著しく増加することがわかった。このことは、すでに特許文献3および特許文献4にも開示されている。しかしながらこれらの開示内容はいずれもバッファ層としてノンドープの非晶質Siを、エミッター層として、ドーピングした非晶質Si層を用いている。そのためエミッター層の導電度は十分高くないため、その上に導電性の反射防止膜として、ITO膜を形成している。ITO膜は導電性であるため、光の吸収があり、発電電流の損失が見られる。われわれの実験では、シート抵抗100ΩのITO膜で5%程度の電流損失が見られた。

【0010】

ITOの代わりに透明度の高い絶縁性膜を用いることは、エミッター層にドーピングした非晶質シリコン層を用いた場合、導電度が十分高くできず、曲線因子(F F)の低下をおこす。また必要な導電度を得るためには、ドーピングした非晶質シリコン層の厚さをmmオーダーまで厚くせざるを得ず、そのように厚くすると、活性層の多結晶シリコン層にほとんど光が到達しないようになってしまう。

【0011】

そのためエミッター層にドーピングした結晶質のシリコン膜を形成することが必要であるが、結晶質のシリコン膜をノンドープのバッファ層上に形成する必要がある。一般的に非晶質のシリコン膜上にいきなり結晶質のシリコン膜を成長させることは難しく、ある一定厚さの非晶質シリコン層がインキュベーション層として存在することになる。この層での光吸収が活性層へ到達する光を減少させてしまい、発電電流が減少することになる。

【0012】

以上の様に、金属級シリコンの如き低純度のシリコンをベースとする太陽電池用基板の作成、及びこの様な基板を使用した太陽電池の製造には未だ多くの課題が残されていた。

【0013】

【特許文献1】

特開平5-036611号公報

【特許文献2】

特開平10-098205号公報

【特許文献3】

特開平5-36611号公報

【特許文献4】

特開平5-48128号公報

【非特許文献1】

12th PVSEC June 1045 2001 proceeding
p 265-268

【非特許文献2】

J. Cryst. Growth 45 (1978) 446-453

【非特許文献3】

Solar Cell Materials and Solcr Cells
41/42 (1996) 19-30

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、低純度シリコンを主要な原料とし従来の多結晶シリコン基板よりはるかに低コスト化が可能な太陽電池用の基板を用い、高効率の太陽電池の提供を目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明はこの様な現状に鑑みなされたものであって、その好適な一例は、金属級シリコンに代表される低純度シリコンを用いて作成したインゴットをスライス

して形成したベースに上に高純度の多結晶シリコン層を成長させた太陽電池用シリコン基板の上に一部が下地の高純度の多結晶シリコン層の結晶性を反映した部分になっており、残りの部分が非晶質シリコン層になっているバッファ層を形成し、その上にバッファ層の結晶部分をシードとして、成長した多結晶シリコン膜からなるエミッター層を形成し、その上に反射防止膜として、SiN膜を形成したものである。

【0016】

もっとも、反射防止膜は必須ではない。また、金属級シリコンに代表される低純度シリコンを用いて作成したインゴットをスライスして形成したベースに上に高純度の多結晶シリコン層を成長させた太陽電池用シリコン基板を用いることは、コストの観点からは有利ではあるが、本発明の効果は他の形態においても発現される。

【0017】

結局のところ、本発明の最も基本的な形態は、結晶シリコン基板又は結晶シリコン層と、非晶質シリコン相と微結晶シリコン相とが混在した層と、該微結晶シリコン相をシードとして成長した多結晶シリコン層と、をこの順に有することを特徴とする太陽電池、に表される。ここに、結晶シリコンは、結晶シリコンウエハでもよいし、基板上に結晶シリコン層を形成したものでよい。なお、ここで、結晶とは、単結晶又は多結晶である。中では、多結晶シリコンウエハ又は基板上に多結晶シリコン層を形成したものが現実的である。

【0018】

また、非晶質シリコン相と微結晶シリコン相とが混在した層としては、ドーピングしていない層を好適に用いることができる。

【0019】

コストを重視する点からは、金属級シリコンを溶融し一方向凝固した多結晶シリコンインゴットからスライスしたベースの表面に、高純度多結晶シリコン層を成長して形成した太陽電池用シリコン基板を用いた太陽電池において、高純度多結晶シリコン層の上にドーピングしていない非晶質シリコン相と微結晶シリコン相とが混在した層を積層させたことを特徴とする太陽電池、という形態が提供さ

れる。

【0020】

上記最も基本的な形態と上記コストを重視する点から提供される形態との中間概念も、本願発明が提供するものであることはいうまでもない。

【0021】

【発明の実施の形態】

＜原料となるシリコン＞

最も安価で供給が豊富なシリコン原料は、珪石を直接還元して得られる金属級シリコンである。ノルウェー、ブラジル、中国などが主要な生産地である。一般に純度は97%以上と公称されるが、実際に含まれる不純物の種類や濃度は原料の珪石により異なる。典型的な例を第1表に示す。

【0022】

【表1】

不純物	濃度
Fe	1000ppmw
Al	800ppmw
Cu	15ppmw
Cr	10ppmw
B	10ppmw
P	50ppmw

【0023】

主な不純物として、まずFe、Cr、Cu等の重金属が挙げられる。これらの不純物はシリコン中に深い準位を作って再結合中心となるため、太陽電池特性を著しく損なう。しかも重金属は拡散し易いので、ベースの材料に重金属が高濃度に含まれていると、高純度シリコン層の成長工程や太陽電池の製造工程において汚染が広範囲に広がり易い。さらに金属不純物は凝集して微細な粒子を形成し、太陽電池がシャントする原因にもなる。

【0024】

またB、AlやPの様にドーパントとなる不純物も高濃度に含まれている。こ

れらドーパントの濃度のよびP型ドーパント、N型ドーパントの相対的な量により、インゴットの抵抗率、導電型がきまる。p型になる場合も、n型になる場合もある。

【0025】

また、A1, BやP以外の不純物の濃度が低い半導体級や太陽電池級のシリコン原料であっても、抵抗率が所定の範囲より低くなった（後述する様に概ね0.1Ωcm以下）場合は、そのまま太陽電池を作り込んでも、得られた太陽電池は効率が低く実用にならない。この様な原料は、A1, B, P等のドーパント不純物を実用レベル以上に含んでおり、デバイス作製用に用いることができないため、通常の高純度シリコンよりかなり安価に入手できるので「低純度シリコン」として本発明の原料として有効に利用できる。

【0026】

なお、高純度シリコンを用いたとしても、本願発明の範囲内である。

【0027】

<太陽電池用基板製造工程の説明>

[インゴットの形成とスライス]

多結晶シリコンのベースは、坩堝に充填した原料シリコンを溶解・凝固して得た多結晶シリコンのインゴットを所定厚さにワイヤソーでスライスして形成する。本発明の実施に好適なインゴット凝固装置を図3に示す。坩堝201内で溶解した原料シリコンの凝固は、凝固した部分205と溶融している部分206との界面が平面を保ちつつ坩堝の底面から表面に向かって（方向207に沿って）徐々に進行するのが望ましい。そのためには、坩堝201の側面に設けられた3段の円筒形ヒーター202の温度を、坩堝202の上部から下部において温度勾配に設けた中を坩堝201の支持体204を下方にゆっくり移動させることで、冷却を進めれば良い。ヒーター203は、上下の温度勾配を形成するのに用いられる、結晶粒が坩堝201の底面から表面に向かって伸びて成長していく。このような凝固法を一方向凝固と呼び、偏析効果により固化した部分205から融液206に重金属不純物が押し出され、結果として凝固した多結晶の不純物濃度は低下し、最後に残った融液に不純物が凝縮される。一方向凝固を適切に行えば多結晶

中の重金属不純物の濃度を原料シリコンの $1/100$ 以下に下げる事ができるが、これでも入射光により生成されたキャリアの再結合が増え特性を落すので、太陽電池の製造には使用できない。またBやPは偏析効果が極めて弱く一方向凝固では濃度が下げられない。前記の Haruo ITO等の方法は、一方向凝固で除去できないBやPをできるだけ簡易に取り除く事を目的としたものであるが、一方向凝固に比べると工程を2段階多く通す必要があり、かなりのコスト増加要因になる。

【0028】

本発明では、重金属については一方向凝固で可能な範囲で除去するが、それ以上の精製は行わないので、形成された多結晶シリコンをそのまま太陽電池としても十分な特性は期待できない。また一般にB、AlやPの濃度により抵抗率が大きく変動し、これをスライスしベースとすると、その上に高純度シリコン層を形成しても太陽電池特性が影響を受ける。この様な原料シリコンを用いて、導電型がP型で、抵抗率が所定値 ($300\text{ m}\Omega$ 以下) のインゴット形成するには、原料たる金属級シリコンの産地やグレードに応じて所要量のBあるいはAlを加えれば良い。ただし加える量には上限があり、Siの結晶性を悪化させない、とくに結晶粒の大きさが極端に低下しない範囲にとどめなければならない。このような範囲はBにおいては、 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、望ましくは $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、またAlにおいては $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、望ましくは $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ から $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ である。BよりAlの添加量が多いのは、AlがBに比べ、一方向性凝固で分離されやすいためである。この様なインゴットから形成したベースは、後述する様に、この上に成長される多結晶シリコン層との間に接合を生じ、太陽電池特性、特に開放電圧の向上に寄与する。しかもこの方法を実施しても、精製とは異なり製造コストの増加は少ない。

【0029】

形成したインゴットは、内周刃方式の切断機またはワイヤソーで厚さ $200 \sim 350 \mu\text{m}$ の厚さの平板にスライスする。太陽電池用に使用するには、生産性の高いワイヤソーの使用が好適である。本発明の方法によるインゴットは一方向凝

固法により形成されるため、結晶粒が成長方向に特に長く延びている。太陽電池用の多結晶シリコンインゴットから基板を形成する場合、結晶の成長方向 207 を垂直に横切る様にスライスする事が多い。しかし本発明の様にベースとして利用する場合には、成長方向 207 と平行になる様スライスする方が、結晶粒 1 個あたりの面積が増大し、粒界の悪影響が減少するので、良好な太陽電池特性が得易い。スライスしたままのベース表面にはワイヤソーの引き目が残りと、汚れも付着しているのでエッチングを行う。太陽電池用の基板の表面は、アルカリ性のエッチング液で表面を荒らしテクスチャー構造を形成するが多いが、ベースの場合、その上に成長したシリコン層の表面形状は元のベースの表面とは異なる形状と異なる場合が多く意味がない上、異常な成長の原因ともなる。むしろベースの表面は、溶剤洗浄後、例えば、硝酸：酢酸：フッ酸＝300：68：32 の混合液で数分プレーナエッチングし平滑にしておく方が良い。

【0030】

〔液相成長〕

前述した金属級シリコンなどの低純度のベース上には、高純度の多結晶シリコン層を形成しなければならない。その形成方法としては、気相成長、液相成長が考えられるが、ここではコスト上有利な液相成長について説明する。

【0031】

なお、高純度のシリコンウエハを本発明に用いる場合には、多結晶シリコン層の形成は必須ではない。

【0032】

シリコンの液相成長においては、錫、インジウム、ガリウム、アルミ、銅等の低融点の金属を溶解し、その中にシリコンを溶かし込んでメルトとする。この中でも、インジウムは融点が適度に低く取り扱い易い上、シリコンへ固溶し難く良質なシリコンを成長するのに好適である。また銅はシリコンの溶解度が高く、高速でシリコンを成長するのに好適である。図4、図5は本発明の実施に好適な液相成長装置の断面図である。まず坩堝301を取り囲む円筒状のヒーター304にて坩堝を加熱しメルトの種類により600℃程度から1200℃程度の温度でシリコンを飽和するまで溶かし込みメルト302を形成する。溶かし込むシリコ

ン原料として不純物の多い金属級シリコンは不適當であるが、半導体級（純度 10 N～11 N 程度）シリコンの必要はなく、太陽電池級（純度 6 N～7 N 程度）シリコンで良い。続いて多結晶シリコンのベース 305 をメルト中に浸漬する。図 4、図 5 においてベースは 3 枚としているが、坩堝の大きさに応じて何十枚、何百枚ものベースに成長を行うこともできる。なお液相成長を始める前に、通常メルト 302 の温度を一旦シリコンの飽和温度より高めて未飽和としてからベース 305 を浸漬し、ベースの一部をメルトに溶かし込んで表面を馴染ませるが、金属級シリコンのベースを使用する場合は、ベース中の不純物がメルトに溶け出すので好ましくない。ベース表面を適切にエッチング処理し、ベースや坩堝を収容する容器の内部に水素等の還元性ガスの流れを形成しておけば、メルトの温度をシリコンの飽和温度より数℃～十数℃程度下げてからベースを浸漬してもベースの表面はメルトに馴染み、不純物がメルトに溶け込む心配もない。

【0033】

ベース 305 をメルト 302 に浸漬した後、メルトを冷却する。メルトが冷却されると、溶けきれなくなったシリコンはベース 305 上に析出する。ベースが多結晶シリコンなので、析出するシリコン層はベースに倣い多結晶になる。冷却は一定の速度で徐々に行うことが多い。このような方法を徐冷法と呼ぶ。液相成長法にはこの他にも、シリコン等の溶質の固体とベースを共にメルトに浸漬し、溶質を相対的に高温に、ベースを相対的に低温に維持し、溶質の固体の表面から溶質を溶出／拡散させ溶質をベース上に成長させる、温度差法と呼ばれる手法がある。温度差法は、各部の温度を終始一定に保つ事ができるので、成長した膜の膜厚方向の一様性が特に求められる化合物半導体の成長では好んで用いられるが、シリコンの成長にも好適に適用される。多結晶シリコン層の導電型や抵抗率はメルトの影響を受ける。インジウム、ガリウム、アルミニウムなどはそれ自体が p 型のドーパントであり、このような金属をメルトに使用するとドーパントがシリコンに固溶して p 型になる事が多い。この中でインジウムはシリコンへの固溶が少なく導電性が制御し易い。また錫はシリコンへの固溶が若干認められるが、IV 族元素のため電気的には不活性で導電性が制御し易い。これらのメルトを使用した場合、B、アルミ、ガリウム、P、アンチモン等のドーパントをシリコンとともに

にメルトに溶かして液相成長を行うことにより、p型・n型とも自在に制御できる。

【0034】

太陽電池の活性層として使用する場合、多結晶シリコン層の抵抗率は $0.1 \sim 10 \Omega \text{cm}$ 程度が好適である。これより抵抗率が高いとエミッター層との n^+ / p 接合（または p^+ / n 接合）が十分に形成されず、特に開放電圧が低下する。逆にこれより抵抗率が低いと空乏層が十分広がらず、さらにはキャリアの再結合が増加して特に短絡電流が低下する。それに対してベースは同じ導電型でより低抵抗であることが望ましい。こうすると多結晶シリコン層とベースの間に p / p^+ 接合（または n / n^+ 接合）が形成されバックサーフェスフィールド（BSF）効果を発揮し、長波長光の吸収が強まって短絡電流が増大し、また開放電圧も向上する。通常はベースを p^+ （ $0.005 \sim 0.1 \Omega \text{cm}$ 程度）、多結晶シリコン層を p （ $0.1 \sim 10 \Omega \text{cm}$ 程度）として使用することが多いが、ベースを n^+ （ $0.005 \sim 0.1 \Omega \text{cm}$ 程度）、多結晶シリコン層を n （ $0.1 \sim 10 \Omega \text{cm}$ 程度）としても同等の効果が得られる。

【0035】

また太陽電池の活性層とする場合、多結晶シリコン層は厚いほど入射光の吸収が増加するので少なくとも厚さが $100 \mu\text{m}$ 程度ある事が望ましいが、成長に長時間を要し原料シリコンの使用量も増加してコストアップ要因となる。そこで、結晶シリコン太陽電池で一般的に採用されている様に、アルカリ溶液等によるエッチングで表面にテクスチャー構造を形成し、入射光の光路長を延ばし吸収を強める方法の採用が考えられる。しかしこの方法は、せっかく成長した多結晶シリコン層を失うのであまり好ましくない。

【0036】

結晶シリコンからなるベースの上に液相成長する場合、成長条件により、多結晶シリコンの表面に、特定の面方位、特に（111）面を持つ平面（ファセット面）が優先的に現れることがある。以下図2をもとに説明する。ファセット面がベース101の表面に対して傾斜を持つため、多結晶シリコン層102の表面にはピッチ数 $\mu\text{m} \sim$ 数十 μm の微細な凹凸が形成される。さらに多結晶シリコンの

ベースでは、結晶粒内ではファセット面の方位が揃うが、異なる結晶粒では方位がことなり、全体としてはランダムになる。厚さ $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度の多結晶シリコン層 102 でも、ファセット面により形成された微細な凹凸の作用により、厚さ $100 \mu\text{m}$ の平坦な多結晶シリコン層と同等の光吸収が得られる。この方法は、エッチングによる方法に比べ、成長したシリコンがすべて利用できる上、エッチング工程も不要なのでコスト的に有利である。

【0037】

本発明では、ベースには高濃度のドーパント元素が含まれる。また特に金属級シリコンを原料とした場合には、除去しきれなかった重金属不純物が含まれる。この様なベースを使用した場合、太陽電池製造工程において露出したベースの表面からドーパント元素や重金属不純物が処理装置内に拡散して、出来上がった太陽電池の特性に悪影響を与える恐れがある。中でも高温を使用する表面のエミッター層（多結晶シリコン層が p 型の場合 n+型層）の形成のための熱拡散工程においては影響が現れ易い。そこで不純物拡散防止の観点からは、液相成長を行う際にベースの全面を高純度の多結晶シリコン層で覆うことが望ましい。一方比較的高抵抗の多結晶シリコン層でベースの裏面を覆うと、裏面の電気的コンタクトが取り難くなる。そこで図 1、図 2 に示した様に、ベース 101 の裏面の所定領域についてはベース面が露出する様に液相成長を行い、一方ベースの表面や端面については高純度の多結晶シリコン層 102 で完全に覆うと良い。こうして作製された基板を太陽電池製造工程に通すにあたっては、露出部にカバーをあてる、または 2 枚の基板を背中合わせに重ねる等の方法をとれば、不純物の拡散を抑えることができる。また露出部は抵抗が低いので、容易にベースに電気的コンタクトを取る事ができる。

【0038】

図 4、図 5 の装置には、液相成長に際してベースの裏面のみに露出部を形成するための仕組みが盛り込まれている。図 4 の装置では、ベース 305 はサポート板 306 と、落下防止爪 307 の間で支持されている。なおこの断面図では、落下防止爪 307 は 2 箇所のみ図示されているが、実際には少なくとも 3 箇所設けられベース 305 を安定して支持する構造になっている。ここでベース 305 が

メルト 302 内に漬かっている時は、図 4 や図 5 に示す様に、メルト 302 より比重が小さいベース 305 は、浮力によりサポート板 306 と密着しかつサポート板 306 はベース 305 よりやや大きく作られているので、ベースの表面と端面には成長が起こるが、裏面には全く成長が起こらない。また図 5 の装置では、サポート板 306 はベース 305 よりやや小さく作られているので、ベースの表面と端面に加え、裏面の周辺にも成長が起こる。しかしサポート板 307 と密着していた部分には、成長が起こらず露出部が形成される。

【0039】

<太陽電池製造工程の説明>

図 1 に本発明の太陽電池の断面構造を示す。

【0040】

図 1 において、金属シリコンベース 101 上に液相法で形成した多結晶シリコン層 102 がある。

【0041】

図 2 に本発明の太陽電池の断面構造を示す。102 の表面はテクスチャー上の形になっている。

【0042】

一般的には、この上に多結晶シリコン層 102 とは反対の導電型を有するエミッター層 106 が形成される。しかしながら実験の結果をふまえ、多結晶シリコン層 102 の上に非晶質 Si、微結晶 Si のような H を含んだ高抵抗のシリコン膜を 1 nm から 15 nm の厚み堆積することにより、バッファ層 103 を形成している。その結果太陽電池特性、特に開放電圧が著しく増加することがわかった。このことは、すでに特開平 5-36611 号公報および特開平 5-48128 号公報にも開示されている。しかしながらこれらの開示内容はいずれもバッファ層としてノンドープの非晶質 Si を、エミッター層 106 として、ドーピングした非晶質 Si 層を用いている。そのためエミッター層 106 の導電度は十分高くないため、その上に導電性の反射防止膜として、ITO 膜を形成している。ITO 膜は導電性であるため、光の吸収があり、発電電流の損失が見られる。われわれの実験では、シート抵抗 100 Ω の ITO 膜で 5 % 程度の電流損失が見ら

れた。本発明では、反射防止膜 107 としては、透明な絶縁膜特に SiN 膜の使用を前提に、エミッター層 106 の導電度を高くすることを前提に、バッファ層 103 の構造に検討を行なった。

【0043】

[エミッター層]

エミッター層 106 の形成法としては、バッファ層 103 の耐熱性に問題がないのであれば、液相成長した多結晶シリコン層 102 の表面に、さらにこの多結晶シリコン層とは逆の導電型に高濃度にドーピングした薄いシリコン層を成長する方法や、多結晶シリコン層の表面にドーパントの熱拡散やイオン打ち込みを行い最表面の数千オングストロームの導電型を変える方法がある。n 型の拡散源としては、P を含む塗布液をコートしたり、 POCl_3 を含む不活性ガスを流しつつ酸化して多結晶シリコンの表面に形成した P_2O_5 の層を利用する事ができる。p 型の拡散源としては BBr_3 を含む不活性ガスを流しつつ酸化して多結晶シリコンの表面に形成した B_2O_3 の層を利用する事ができる。熱拡散によりこのようなエミッター層を得るためには、 $700\sim 900^\circ\text{C}$ 程度で数分～数十分の温度の処理が必要となるが、バッファ層の耐熱性を考えると、この方法は採用することが難しい。通常は 500°C 以下での成膜法が選ばれる。

【0044】

エミッター層の接合の深さは $1000\sim 5000$ オングストローム程度、表面シート抵抗としては $10\sim 500\ \Omega/\square$ 程度が目安となる。

【0045】

非晶質 Si の伝導率は、ドーパントをガス体積比 10^4ppm 導入しても、 $10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ であり、イオン打ち込みで 10^{21}cm^{-3} 程度打ち込んでも $10^{-2}\text{S}/\text{cm}$ である（応用物理データハンドブック 応用物理学会編 平成 6 年 9 月 30 日発行）。

【0046】

非晶質 Si のドーピング膜を用いて、シート抵抗 $500\ \Omega$ 以下を得るためには、イオン打ち込みでも 0.2cm の厚さが必要であり、非現実的である。

【0047】

エミッター層として用いるのは、結晶質のシリコン膜になる。伝導度はドーピング量、結晶シリコン膜の特性、特に粒径に依存する。先に本発明者により開示された特開平 8-250433 号公報に記載の成膜方法で成膜した実験の結果では B ドーピングの膜では、結晶粒径 200 nm の多結晶膜において、B のドーピング量 $4.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ において、抵抗率 $6.7 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ の膜を得ている。単結晶シリコンにおいては、B のドーピング量 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ において、抵抗率 $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であることを考えると、結晶粒径を更に大きくし、B のドーピング量を 10^{20} cm^{-3} 台にすることにより、150 nm 程度の層厚で、所定の導電度は得られると思われる。

【0048】

P ドーピングの膜では、結晶粒径 200 nm の多結晶膜において、P のドーピング量 $4. \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ において、抵抗率 $8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ の膜を得ている。従って層厚 160 nm あれば、エミッター層のシート抵抗は 500 Ω 以下にできる。

【0049】

[バッファ層]

多結晶シリコン層 102 とエミッター層 103 との間にドーピングしていない非晶質シリコン層を導入することにより、開放電圧の向上がみられる。非晶質シリコン層の厚みは均一な膜が形成され、かつ途中電荷がトラップされて再結合が起こることのないような十分に薄いことが必要である。通常 1 nm から 15 nm の厚みが採用される。

【0050】

非晶質シリコン層の上に結晶質のエミッター層を形成することになるが、ここに問題が生じる。下地がシリコンの結晶基板でないと、気相法、液相法のいずれの方法でも大粒径の結晶膜を下地の直上から形成することは難しい。下地が非晶質であると①成膜初期時は非晶質な膜が形成され、ある厚さのインキュベーション層を形成後、結晶核が形成され、それが成長し多結晶膜になるか、あるいは②気相中で形成された微結晶粒が下地上に堆積するかのいずれかである。①の場合インキュベーション層は非晶質で、その厚さは 50-100 nm 程度である。そ

の部分はエミッター層の導電度にはほとんど寄与しない。一方光吸収の面から考えれば、結晶シリコンに比べ高い光吸収層が50-100nm積層されていることになる。この多結晶シリコン層102に到達する光が減少する。②の場合結晶粒径は10nm程度で導電率はドーピングを多量にしても上げることは難しい。そのため、エミッター層に必要な導電度を得るためには膜厚を厚くしなければならない。そのためエミッター層の層厚が極度に厚くなると、エミッター層での光吸収が増え、多結晶シリコン層102に到達する光が減少する。

【0051】

そのため図2に示すようなバッファー層103の一部が下地の結晶性を反映した結晶質になっている部分104を有する層（非晶質シリコン相と微結晶シリコン相とが混在した層）を採用する。結晶質になっている部分104と非晶質シリコンである部分105との割合はこの結晶質の部分104をシードとしてバッファー層103の上にエミッター層が連続に成長できるかどうかで決まる。エミッター層の成長条件を結晶成長とエッチングが共存した平衡条件に近い条件で成膜することにより、非晶質の上には膜が形成されず結晶膜が横方向に延び連続膜になる条件を得ることができる。結晶質の部分104の割合が少ないとかなり厳しい平衡条件のもと長時間の成膜を行なうことになる。

【0052】

したがって一般的には結晶部分と非晶質部分の割合は1:1から1:10の間で選択される。

【0053】

このような結晶部分と非晶質部分混在した膜の形成方法はいろいろあるが、代表的なのは先に本出願人より開示された特許第2965094号に記載の方法が適している。本方式で、多結晶シリコン層102上に周期的に温度が若干高くなるように赤外光を照射すると、赤外光が照射され、温度が高くなったところのみ、結晶シリコンが、その他の部分には非晶質シリコンが形成される。

【0054】

[反射防止層とグリッド電極の形成]

シリコンは屈折率が3.4程度と高く空気に対して反射率が高いため、表面に

適切な反射防止層 107 を形成する必要がある。反射防止層としては、屈折率が 1.8 ～ 2.3 程度で透明度の高い窒化シリコン、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛等からなる厚さ 600 ～ 900 オングストローム程度の透明膜が使用される。反射防止層 107 の堆積法としては、スパッタ法、熱 CVD 法、プラズマ CVD 法等が一般に使われるが、酸化チタンの場合は、塗布液を塗布、焼成して形成することもできる。反射防止膜は単に光学的機能の他に表面におけるキャリアの再結合を防止する機能を持つ場合がある。この観点からは、窒化シリコン (SiN) 膜が特に優れており大きな光電流を得易いので広く用いられる様になってきている。

【0055】

エミッター層の表面には、光電流を取り出すためグリッド電極 108 が形成される。グリッド電極 108 は入射光に対して影になるので、なるべく幅は狭く本数は少ない事が望ましいが、一方電流が集中して流れるので抵抗は低い方がよい。またグリッド電極 108 はエミッター層 106 と良好な電氣的接触を形成する必要がある。この観点から一般にはガラスフリットを含む銀ペーストのパターンを印刷し焼成して形成する場合が多い。前記の反射防止膜は一般に高抵抗なので、グリッド電極 108 はエミッター層 106 に直接接触する必要がある。しかしグリッド電極の上から反射防止層を形成すると、グリッド電極の抵抗を下げるために印刷されたグリッド電極に施すハンダコート 109 に支障を来たすので、通常は形成された反射防止層のグリッド電極を形成すべき領域を予めエッチングしてエミッター層を露出させてから、グリッド電極を形成する方法がとられる。あるいは反射防止層 107 の上からグリッド電極 108 のパターンを印刷し、焼成によって反射防止層を突き抜けさせてエミッター層 106 とコンタクトさせる方法 (ファイアスルー法) もある。この方法は反射防止層のエッチングとグリッド電極パターンの位置合せが必要無く、生産性が高いので普及し始めている。

【0056】

[裏面電極の形成とエミッター層のアイソレーション]

一般の結晶シリコン太陽電池では、裏面に電氣的なコンタクトを取るため、特に多結晶シリコン層が p 型の場合には、アルミペーストを印刷し焼成して裏面電

極を形成する事が多い。アルミペーストは比較的安価で、アルミが基板中に拡散しバックサーフェスフィールド（BSF）層を形成し、裏面近傍で発生したキャリアの利用効率を改善し長波長の入射光の感度を高める効果があるため広く採用されている。アルミペーストは、焼成すると収縮して基板を撓ませる事が多く、特に裏面全面に電極を形成すると撓みが顕著になる。その点、本発明ではベースが低抵抗なので、裏面電極 110 を必ずしも図 1 の様に全面に形成する必要はなく、分割されたパターンで良く、この場合にはアルミペーストを使用しても撓みが少ないので使い易い。

【0057】

前述のとおり多結晶シリコン層の表面にはエミッター層 106 が形成されているが、エミッター層と裏面電極 110 やベースの表面が接触すると、光電流がリークし太陽電池特性を著しく損なう。本発明においては、少なくともベースの表面と端面 105 は多結晶シリコン層で実質的に覆われているため、この様なリークの恐れは少ない。またエミッター層形成の為の CVD プロセスや熱拡散プロセスにおいて、基板の裏面同士を背中合わせにして処理すれば、特にエミッター層が裏面に回りこみ難くリークの恐れはさらに少なくなる。しかしエミッター層 106 と裏面電極 110 やベース 101 の間のリークを特に抑えたい場合は、エミッター層形成の際にドーパントの拡散源を、基板周辺部を避けたパターンで印刷し形成するか、基板周辺部のエミッター層をエッチングし除去する、あるいは周辺部表面にスクライブを入れる、等の方法でアイソレーションすると良い。基板周辺部のエミッター層にエッチングやスクライブを施す際には、所定領域のエミッター層を実質的に除去することが望ましいが、逆にベースの表面が露出するまで除去すると、却ってリークし易くなるので、除去する深さを制御する必要がある。また、窒化シリコンの様に実質的に絶縁性の反射防止膜を使用する場合は、アイソレーションは反射防止膜形成前に行うと、さらにリーク防止の効果が高まる。

【0058】

【実施例】

本発明の実施例を以下説明する。

【0059】

<実施例1>

ブラジル産のケミカルグレード金属級シリコンの1-25mmの塊を原料としてインゴットを作製した。塊1800gを酸洗浄した後、図3の装置に投入した。坩堝201はカーボン製で、内面に離型材として、SiNが塗付してある。内面の大きさは $\phi 80 \times$ 深さ150mmである。装置内を10Paに排気し、その後Arを流して一気圧にした。三段になった円筒状の側面ヒーター202、上部ヒーター203を制御し、坩堝を1600℃に加熱し、10時間かけて坩堝内の全てのシリコンを熔融し脱ガスした後、側面ヒーター202の出力を制御して上から下に50℃の温度勾配を形成した。この状態で坩堝を保持している台204を極めてゆっくり引き下げて坩堝201の底面よりシリコンを凝固させた。10時間かけて凝固を完了しさらに両ヒーターの出力を徐々に落して10時間冷却した。凝固したインゴットには上下方向に粒界が伸びていた。205は凝固したSi部分で、206は熔融しているSi部分である。この固液界面が水平に保った状態で、結晶が207の方向に成長するように温度制御をおこなった。このインゴットからバンドソーでウェハー状にをスライスし、表面をエッチングして抵抗率を測定したところ、n型で抵抗率は $10 \Omega \text{ cm}$ であった。そこで、 B_2O_3 を900mg金属級シリコン原料に添加した他は同様の条件で再度インゴットを凝固した。 B_2O_3 は水に溶かして希釈し、所定量が添加されるように調整した。 B_2O_3 を添加した試料の導電型はp型で、抵抗率は $0.015 \Omega / \text{cm}$ であった。

【0060】

ICP法で不純物の分析を行ったところ、インゴットの表面から2.5cmまでの部分を除いて、鉄やクロムの濃度は1ppm以下になっていた。

【0061】

こうして得られたウェハー上の金属級シリコンをベースとして以下用いた。ベースの表面に、硝酸：酢酸：フッ酸＝300：68：32の混合液で2分間プレーナエッチングしてベースに残るワイヤソーの引き目を除去し光沢面を得た。

【0062】

図4に示す液相成長装置で多結晶シリコン層を成長した。坩堝301にインジ

ウムを投入し、930℃に加熱しこの温度を保持して溶解した。次いでベースの代わりに厚さ3mmのp型の太陽電池級多結晶シリコン板をセットし、溶解したインジウムに漬け込み、シリコンをインジウムに溶し、飽和させてメルト302を調整した。一旦この多結晶シリコン板を引き上げ、代わりに予め用意してあるベースを取り付けた。坩堝周辺の雰囲気の水素に置換した後、メルト302を7℃冷却した。メルトの温度が923℃となったところで、ベースをメルトに漬け込み930℃の状態を保ったまま1時間成長を継続した後メルトから引き上げた。引き上げ後、若干のインジウムの付着が見られたので、全体を塩酸に1時間付け、インジウムを除去した。その後ベース302を取り外したところ、ベース101上に約30 μ mの多結晶シリコン層102が成長していた。成長表面は平坦であった。これ以降基板や太陽電池の構成については、図1を用いて説明する。またn型のベースの上に成長した多結晶シリコン層の抵抗率を4探針測定で測定したところ、抵抗率は0.8~1.2 Ω cmであった。ここでn型のベースを用いたのは、p型の多結晶シリコン層102との間に空乏層を形成し、多結晶シリコン層をベースから電氣的に切り離して抵抗率を精度良く測定するためである。また多結晶シリコン層はベースの表面ばかりでなく、端面をも完全に覆っていたが、裏面には成長が見られなかった。こうして太陽電池用多結晶シリコン基板が完成した。

【0063】

引き続きこの多結晶シリコン基板を使用し、太陽電池を試作する。

【0064】

基板を図6のようなプラズマCVD装置に装着し、基板403と基板加熱用の赤外ランプ401とのあいだに、半透明のマスク402を装着し、基板の温度が300℃の中に格子状に周期的に350℃の領域が生じるようにする。周期の間隔を5mm程度にとる。そのうち2mm程度を高温領域とする。十分にチャンバー400内を排気した後、SiF₄ガス20sccm、H₂ガス35sccmを導入する。SiF₄ガスは10秒間導入、30秒間停止のシーケンスを繰り返す。H₂は常に導入する。チャンバー内圧力を13Paにした後、VHF電力を100W印加し、成膜を行なう。これらの条件は、一例にすぎず、チャンバーの形状

等で大きく異なる。ここで重要なのは異なる温度で、非晶質シリコン膜および下地基板の情報を反映したエピ膜が形成できる条件で堆積をおこなうことである。このようにして、10 nmのバッファー層を形成する。図4の装置において、400はチャンバー、401は基板加熱用赤外ランプ、402は半透明マスク、403は基板、404はカソード電極、405はマッチングボックス、406はVHF電源、407は圧力センサー、408は、圧力計およびバルブ開閉制御装置、409は、自動開閉バルブ、410は熱電対、411はガス噴出口、412, 413, 414はそれぞれガス流量制御装置、415から420はバルブ、421は基板ホルダーである。

【0065】

つぎにおなじ形状の別のチャンバーに試料を移動し、基板の温度を350℃にし、十分にチャンバー内を排気した後、SiF₄ガス20 sccm、H₂ガス35 sccm、PH₃ (PH₃/H₂=1%) ガス10 sccmを導入する。チャンバー内圧力を13 Paにした後、VHF電力を100 W印加し、成膜を行なう。ガスの導入シーケンスは、①10秒間SiF₄、H₂導入、PH₃停止、②10秒間PH₃、H₂導入、SiF₄停止、③40秒間H₂のみ導入の繰り返しをおこなった。これらの条件は、一例にすぎず、チャンバーの形状等で大きく異なる。ここで重要なのは2点ある。すなわち①バッファー層の結晶相をシードとして、バッファー層上に平坦な多結晶膜が形成される。②多結晶膜のシート抵抗が150 nm程度の層厚で500 Ω以下にできる。また端面での電流のリークを防止するため、成膜時に周辺部をマスクで被ってアイソレーションする。

【0066】

次に反射防止膜107として窒化シリコン膜を形成するため、基板を別のプラズマCVDチャンバーに投入する。基板は温度300℃のサセプター上に搭載する。シランガス、アンモニアガス、窒素ガスを混合して流しつつ基板と対向するカソードにRF電圧を引加し、窒化シリコン膜を表面に堆積する。堆積された窒化シリコン膜107は端面106をも覆うように堆積されている。積分球付きの分光反射率計で表面の反射スペクトルを測定、波長620 nm程度に極小をもち波長450 nm～1000 nmの範囲では反射率が10%以下になるように膜厚

、屈折率を調整する。成膜条件は特に限定されたものではない。肝心なのは反射スペクトルである。

【0067】

次いでスクリーン印刷機を用いて、まず裏面電極110としてアルミペーストを印刷し乾燥した後、表面にグリッド電極108として銀ペーストのパターンを印刷し乾燥する。これを赤外線ベルト焼成炉に投入する。焼成炉には450℃のゾーンと800℃のゾーンを設け、基板を2枚ずつ並べて、大量のエアを流しつつ、分速100mmでベルトを駆動して各ゾーンに通しペーストを焼成する。銀粒子が反射防止膜107を突き抜けてエミッター層106に到達し、エミッター層と良好な電氣的コンタクトをとる。一方アルミペーストはアルミが溶けてベースの裏面と良好な電氣的コンタクトをとる。

【0068】

最後にハンダコート層109を形成するため、基板を2枚ずつカセットに収容し、まずフラックス槽に漬けて熱風乾燥後、所定時間ハンダフロー槽に漬け、カセットを引き上げ、さらに温水洗浄後乾燥する。ハンダは銀ペーストのグリッドの上のみにコートする。

【0069】

このようにして、図1の太陽電池が作製される。

【0070】

<実施例2>

実施例1におけるバッファ層作製を次のように行なうこともできる。

【0071】

基板上に非晶質シリコン膜を形成後、周期的にエキシマレーザーを照射し、照射部を結晶化させる方法である。このとき非照射部が結晶化しないように、基板は水冷のホルダー上に置く等の冷却をしておく。

【0072】

<実施例3>

実施例1におけるバッファ層作製を次のように行なうこともできる。

【0073】

実施例 2 におけるレーザーパワーを強め、照射部の非晶質シリコンを気化させ、基板の液相法で形成した多結晶シリコンが露出する穴をあける。

【0074】

<実施例 4>

実施例 1 における液相装置での多結晶シリコンの成長条件を下記のようにした。すなわち坩堝 301 にインジウムを投入し、950℃に加熱しこの温度を保持して溶解した。次いでベースの代わりに厚さ 3 mm の p 型の太陽電池級多結晶シリコン板をセットし、溶解したインジウムに漬け込み、シリコンをインジウムに溶し、飽和させてメルト 302 を調整した。一旦この多結晶シリコン板を引き上げ、代わりに予め用意してあるベースを取り付けた。坩堝周辺の雰囲気の水素に置換した後、メルト 302 を毎分 1℃の割合で冷却し始めた。メルトの温度が 945℃となったところで、ベースをメルトに漬け込み 1 時間成長を継続した後メルトから引き上げた。引き上げ後、若干のインジウムの付着が見られたので、全体を塩酸に 1 時間付け、インジウムを除去した。その後ベース 302 を取り外したところ、ベース 101 上に約 30 μm の多結晶シリコン層 102 が成長していた。これ以降基板や太陽電池の構成については、図 2 を用いて説明する。その表面を金属顕微鏡で観察すると、ピッチ 5 ～ 10 μm の微細な凹凸が観察された。さらに断面を切り出して観察すると、この凹凸は結晶粒毎に一定の方向を向いたテラスから構成されており、結晶成長に伴うファセット面 103 であると判断された。この後、実施例 1 と同様な手順をすすめることで、図 2 の構造の太陽電池が形成できる。

【0075】

【発明の効果】

本発明によれば、金属級シリコンを熔融し一方向凝固した多結晶シリコンインゴットからスライスしたベースの表面に、高純度多結晶シリコン層を成長して形成した太陽電池用シリコン基板において、金属級シリコン中に B を $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 量あるいは A1 を $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 量添加した後、熔融し一方向凝固した多結晶シリコンインゴットを作製したことを特徴とする太陽電池用多結晶シリコン基板をもちいることにより、従来の

1/10 以下の高純度シリコン原料の使用量で、従来と同等の太陽電池用の多結晶シリコン基板が得られる。そのため従来の多結晶シリコン基板を使用する場合より太陽電池の低価格化が図れる上、生産量の制約も受け難い。しかも本発明の基板は形状が従来の多結晶シリコン基板と同等で、コストには影響の無い若干の工夫をすると、従来の太陽電池の製造ラインにそのまま流せるので、太陽電池の製造ラインに対する新たな投資も不要となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明による多結晶シリコン太陽電池の断面を示す図。

【図 2】

本発明による別の多結晶シリコン太陽電池の断面を示す図。

【図 3】

本発明の実施に好適な多結晶シリコンインゴットの製造装置の構成を示す図。

【図 4】

本発明の実施に好適な液相成長装置の構成を示す図。

【図 5】

本発明の実施に好適な別の液相成長装置の構成を示す図。

【図 6】

本発明の実施に好適なプラズマ製膜装置の構成を示す図。

【符号の説明】

- 101 ベース
- 102 多結晶シリコン層
- 103 バッファー層
- 104 結晶シリコン部
- 105 非晶質シリコン部
- 106 エミッター層
- 107 反射防止層
- 108 グリッド電極
- 109 ハンダコート層

- 110 裏面電極
- 201 坩堝
- 202 側面ヒーター
- 203 上部ヒーター
- 204 坩堝支持体
- 205 凝固シリコン
- 206 溶融シリコン
- 207 成長の方向
- 301 坩堝
- 302 メルト
- 303 シャフト
- 304 ヒーター
- 305 ベース
- 306 サポート板
- 307 落下防止爪
- 308 周辺部カバー
- 400 チャンバー
- 401 基板加熱用赤外ランプ
- 402 半透明マスク
- 403 基板
- 404 カソード電極
- 405 マッチングボックス
- 406 VHF 電源
- 407 圧力センサー
- 408 圧力計およびバルブ開閉制御装置
- 409 自動開閉バルブ
- 410 熱電対
- 411 ガス噴出口
- 412, 413, 414 それぞれガス流量制御装置

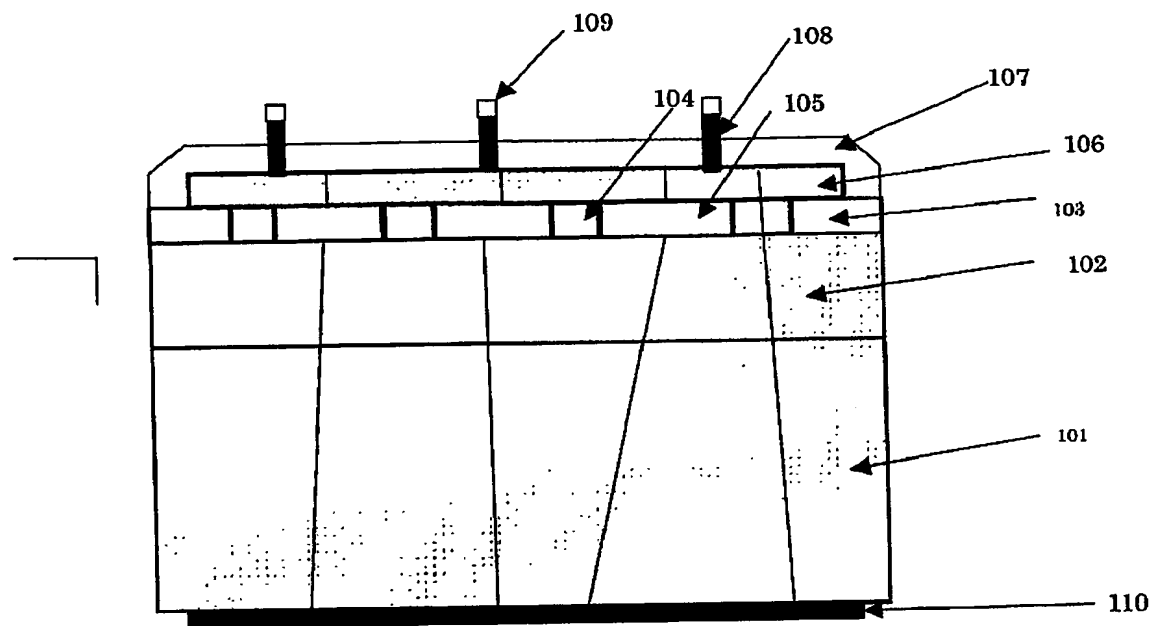
4 1 5 ~ 4 2 0 バルブ

4 2 1 基板ホルダー

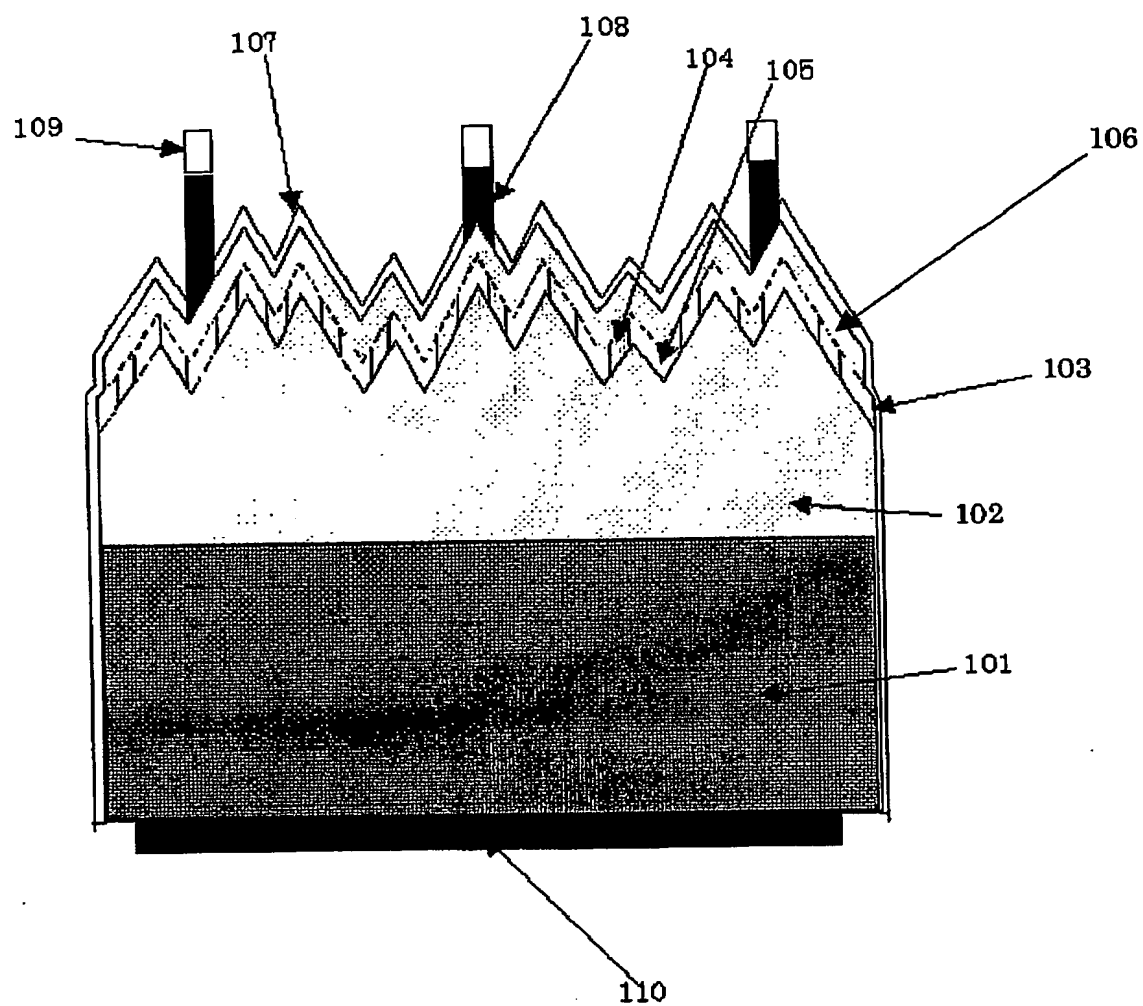
【書類名】

図面

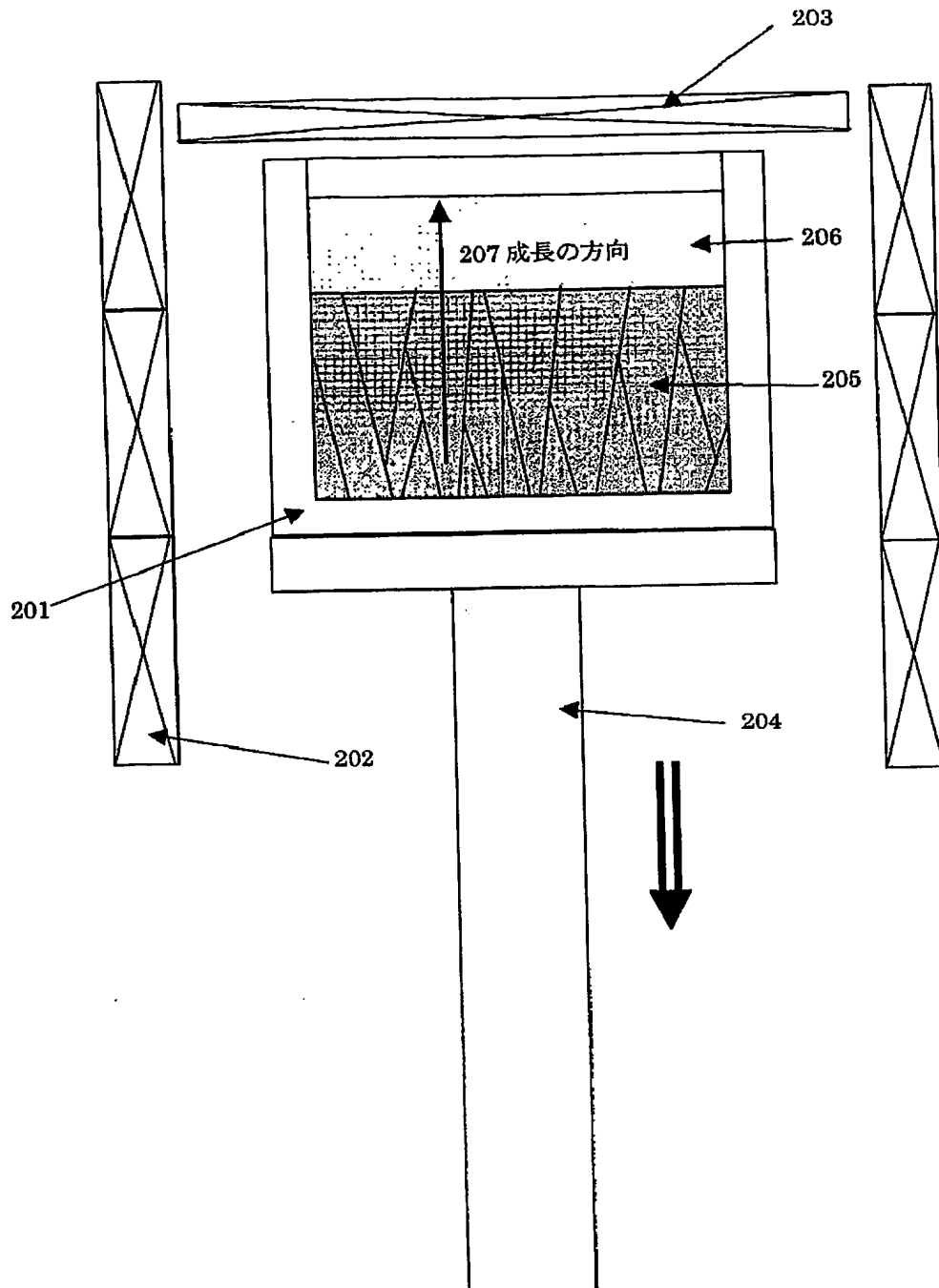
【図 1】



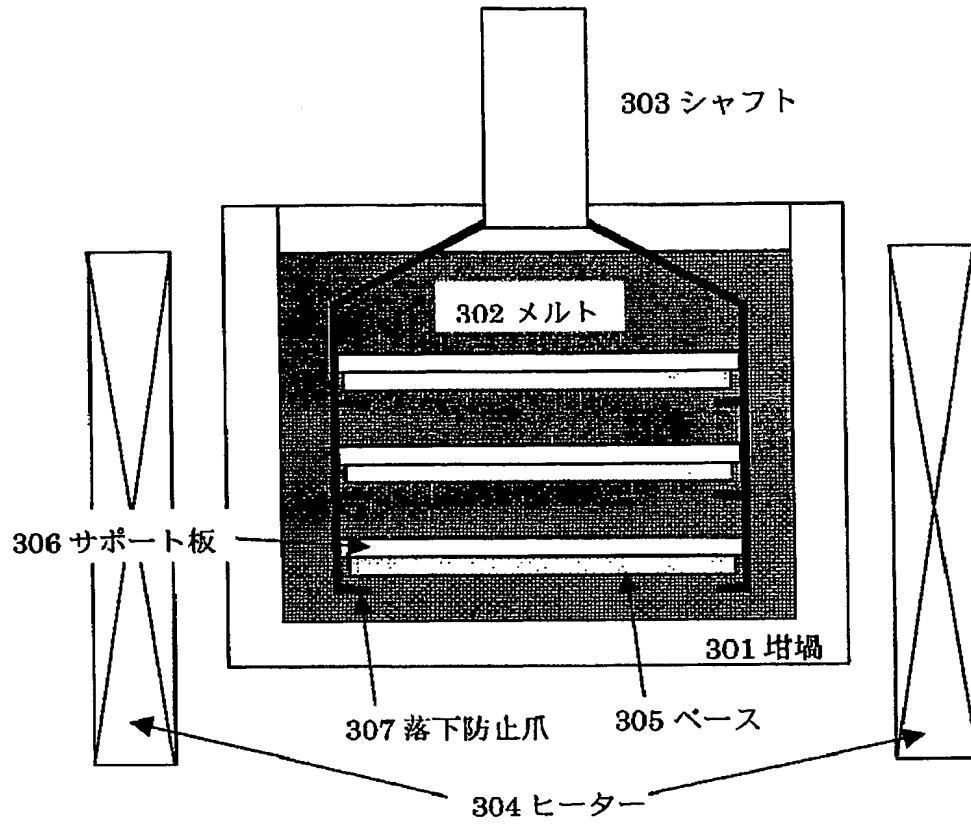
【図 2】



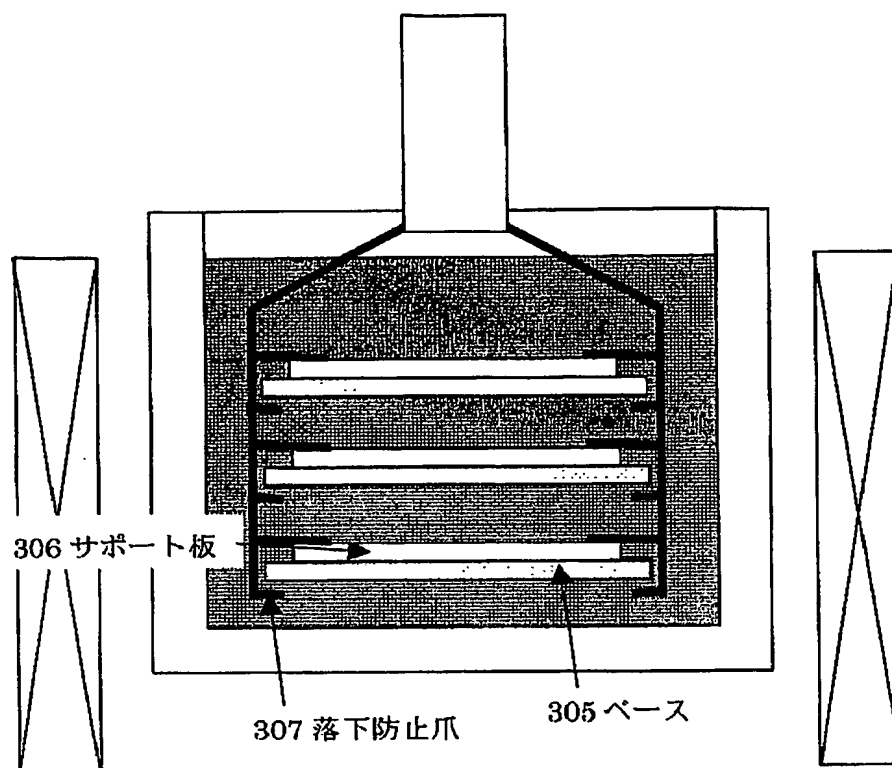
【図 3】



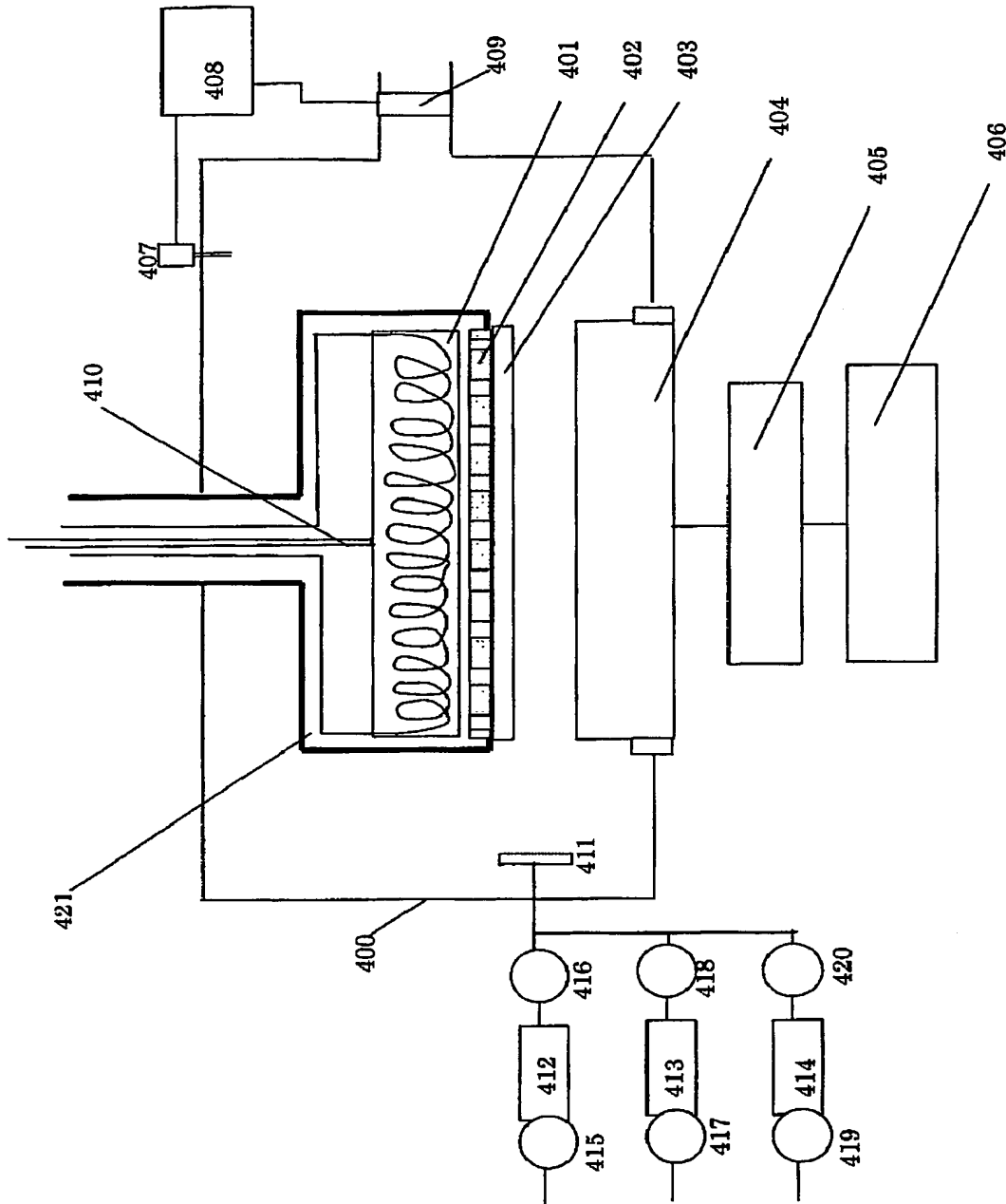
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低純度シリコンを主要な原料とし従来の多結晶シリコン基板よりはるかに低コスト化が可能な太陽電池用の基板を用い、高効率の太陽電池を提供する。

【解決手段】 金属級シリコンを溶融し一方向凝固した多結晶シリコンインゴットからスライスしたベースの表面に、高純度多結晶シリコン層を成長して形成した太陽電池用シリコン基板を用いた太陽電池において、高純度多結晶シリコン層の上にドーピングしていない非晶質シリコン相と微結晶シリコン相とが混在した層を積層させた太陽電池。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 8 4 5 3 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名

キヤノン株式会社